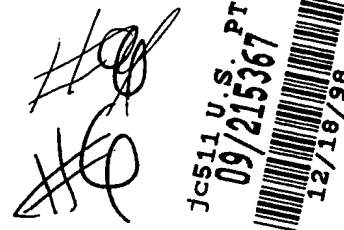


CERTIFIED COPY OF  
PRIORITY DOCUMENT



# BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION

## COPIE OFFICIELLE

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le **02 OCT. 1998**

Pour le Directeur général de l'Institut  
national de la propriété industrielle  
Le Chef du Département des brevets

Martine PLANCHE

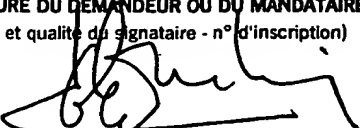
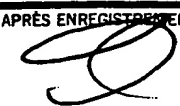


**REQUÊTE EN DÉLIVRANCE**

26 bis, rue de Saint Pétersbourg  
75800 Paris Cedex 08  
Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 93 59 30

Confirmation d'un dépôt par télécopie ☐

Cet imprimé est à remplir à l'encre noire en lettres capitales

<p>DATE DE REMISE DES PIÈCES <b>30 DEC. 1997</b></p> <p>N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL <b>97 16690 -</b></p> <p>DÉPARTEMENT DE DÉPÔT <b>7</b></p> <p>DATE DE DÉPÔT <b>30 DEC. 1997</b></p>		<p><b>1 NOM ET ADRESSE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE À QUI LA CORRESPONDANCE DOIT ÊTRE ADRESSÉE</b></p> <p><b>ELF ATOCHEM S.A.</b></p> <p><b>DCRD / DPI</b></p> <p><b>Cours Michelet - La Défense 10</b></p> <p><b>92091 PARIS LA DEFENSE CEDEX</b></p> <p><b>FRANCE</b></p> <p>Attn : M. Christian COLOMBIER n° du pouvoir permanent PG 03663    références du correspondant CC/vm- AM 1300    téléphone 01.49.00.73.61</p>									
<p><b>2 DEMANDE Nature du titre de propriété industrielle</b></p> <p><input checked="" type="checkbox"/> brevet d'invention    <input type="checkbox"/> demande divisionnaire</p> <p><input type="checkbox"/> certificat d'utilité    <input type="checkbox"/> transformation d'une demande de brevet européen</p> <p style="text-align: center;">demande initiale</p> <p><input checked="" type="checkbox"/> brevet d'invention    <input type="checkbox"/> certificat d'utilité n°</p> <p><b>Établissement du rapport de recherche</b>    <input type="checkbox"/> différé    <input checked="" type="checkbox"/> immédiat</p> <p>Le demandeur, personne physique, requiert le paiement échelonné de la redevance    <input type="checkbox"/> oui    <input type="checkbox"/> non</p> <p><b>Titre de l'invention (200 caractères maximum)</b></p> <p><b>PROCEDE DE POLYMERISATION RADICALAIRE CONTROLEE FAISANT INTERVENIR UNE FAIBLE QUANTITE DE RADICAL LIBRE STABLE.</b></p>		<p><b>3 DEMANDEUR (S)</b>    n° SIREN <b>3 1 9 6 . 3 2 7 9 . 0</b>    code APE-NAF</p> <p>Norm et prénoms (souligner le nom patronymique) ou dénomination</p> <p><b>ELF ATOCHEM S.A.</b></p> <p style="text-align: right;">Forme juridique</p> <p style="text-align: right;"><b>Société Anonyme</b></p> <p>Nationalité (s) <b>FRANCAISE</b></p> <p>Adresse (s) complète (s)    Pays</p> <p><b>4/8 Cours Michelet</b></p> <p><b>92800 PUTEAUX</b></p> <p><b>FRANCE</b></p> <p style="text-align: right;"><b>FRANCE</b></p>									
En cas d'insuffisance de place, poursuivre sur papier libre <input type="checkbox"/>											
<p><b>4 INVENTEUR (S)</b> Les inventeurs sont les demandeurs    <input type="checkbox"/> oui    <input checked="" type="checkbox"/> non    Si la réponse est non, fournir une désignation séparée</p>											
<p><b>5 RÉDUCTION DU TAUX DES REDEVANCES</b>    <input type="checkbox"/> requise pour la 1ère fois    <input type="checkbox"/> requise antérieurement au dépôt ; joindre copie de la décision d'admission</p>											
<p><b>6 DÉCLARATION DE PRIORITÉ OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE LA DATE DE DÉPÔT D'UNE DEMANDE ANTÉRIEURE</b></p> <table border="1" style="width:100%; border-collapse: collapse;"> <thead> <tr> <th style="width:25%;">pays d'origine</th> <th style="width:25%;">numéro</th> <th style="width:25%;">date de dépôt</th> <th style="width:25%;">nature de la demande</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td> </td> <td> </td> <td> </td> <td> </td> </tr> </tbody> </table>				pays d'origine	numéro	date de dépôt	nature de la demande				
pays d'origine	numéro	date de dépôt	nature de la demande								
<p><b>7 DIVISIONS</b> antérieures à la présente demande    n°    date    n°    date</p>											
<p><b>8 SIGNATURE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE</b> (nom et qualité du signataire - n° d'inscription)</p> <p></p> <p><b>Christian COLOMBIER</b></p>		<p><b>SIGNATURE DU PRÉPOSÉ À LA RÉCEPTION</b></p> <p></p> <p><b>SIGNATURE APRÈS ENREGISTREMENT DE LA DEMANDE À L'INPI</b></p>									

DÉSIGNATION DE L'INVENTEUR

(si le demandeur n'est pas l'inventeur ou l'unique inventeur)

DIVISION ADMINISTRATIVE DES BREVETS

26bis, rue de Saint-Petersbourg

75800 Paris Cédex 08

Tél. : 01 53 04 53 04 - Télécopie : 01 42 93 59 30 AM 1300

N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL

097 16690

TITRE DE L'INVENTION :

PROCEDE DE POLYMERISATION RADICALEE CONTROLEE FAISANT INTERVENIR UNE  
FAIBLE QUANTITE DE RADICAL LIBRE STABLE.

LE(S) SOUSSIGNÉ(S)

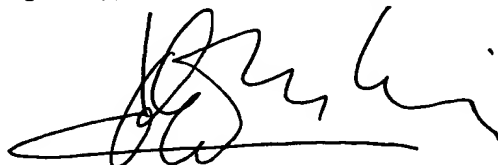
ELF ATOCHEM S.A.  
4/8 Cours Michelet  
92800 PUTEAUX  
FRANCE

DÉSIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) (indiquer nom, prénoms, adresse et souligner le nom patronymique) :

BERTIN Denis  
Le Gall Gremonville  
76970 MOTTEVILLE  
FRANCE

NOTA : A titre exceptionnel, le nom de l'inventeur peut être suivi de celui de la société à laquelle il appartient (société d'appartenance) lorsque celle-ci est différente de la société déposante ou titulaire.

Date et signature (s) du (des) demandeur (s) ou du mandataire



Christian COLOMBIER - Le 30 décembre 1997

1

**PROCEDE DE POLYMERISATION RADICALAIRE  
CONTROLEE FAISANT INTERVENIR  
UNE FAIBLE QUANTITE DE RADICAL LIBRE STABLE**

5

\* \* \* \* \*

L'invention concerne un procédé de polymérisation ou copolymérisation d'au moins un monomère polymérisable ou copolymérisable par voie radicalaire, en présence d'un radical libre stable et d'un amorceur de polymérisation ou copolymérisation.

10 La polymérisation radicalaire en présence d'un radical libre stable peut mener à un polymère à la polydispersité étroite. Selon l'art antérieur de fortes concentrations en radical libre stable sont nécessaires à l'obtention d'un tel effet. L'utilisation de telles quantités de radical libre stable est désavantageux sur le plan économique et de plus, peut poser  
15 des problèmes de toxicité ou organoleptique en fonction de l'utilisation du polymère ou copolymère final. De plus, ces procédés de l'art antérieur ont des cinétiques très lentes et ne permettent même pas de polymériser ou copolymériser certains monomères comme les méthacrylates. Le procédé selon l'invention offre une réponse aux problèmes sus-mentionnés  
20 puisqu'il permet l'utilisation d'une très faible quantité de radical libre stable, tout en menant, avec de fortes vitesses, à des polymères ou copolymères à la polydispersité étroite, et ce, même pour les méthacrylates.

Le procédé selon l'invention permet la préparation de polymères à  
25 blocs et de polymères greffés dont les greffons peuvent être des polymères à blocs.

Le procédé selon l'invention comprend une étape de polymérisation ou copolymérisation d'au moins un monomère polymérisable par voie radicalaire, en présence d'un amorceur de  
30 polymérisation ou copolymérisation et d'un radical libre stable, ladite étape étant telle que pour 100 moles de monomère,

- si (SFR) représente le nombre de mole de radical libre stable dans le milieu de polymérisation ou copolymérisation,

- si  $F_{SFR}$  représente la fonctionnalité du radical libre stable, c'est-  
35 à-dire le nombre de sites sur la même molécule de radical libre stable présentant l'état de radical libre stable,

- si (AMO) représente le nombre de mole d'amorceur de polymérisation ou copolymérisation dans le milieu de polymérisation ou copolymérisation,

- si  $F_{AMO}$  représente la fonctionnalité de l'amorceur, c'est-à-dire le nombre de sites présentant l'état de radical libre que chaque molécule d'amorceur est capable de générer,  
on a les relations :

5

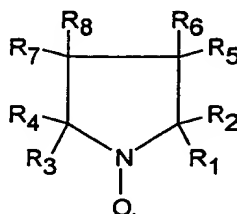
$$\frac{F_{SFR} \times (SFR)}{F_{AMO} \times (AMO)} < 0,15$$

10 et

$$F_{SFR} \times (SFR) < 0,2 \text{ mole.}$$

Comme exemple de radical libre stable dont la fonctionnalité  $F_{SFR}$  est égale à 1, on peut citer une molécule représentée par

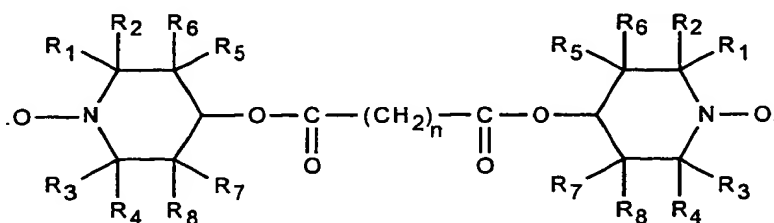
15



dont les groupements  $R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6, R_7$  et  $R_8$  représentent des radicaux alkyle.

20

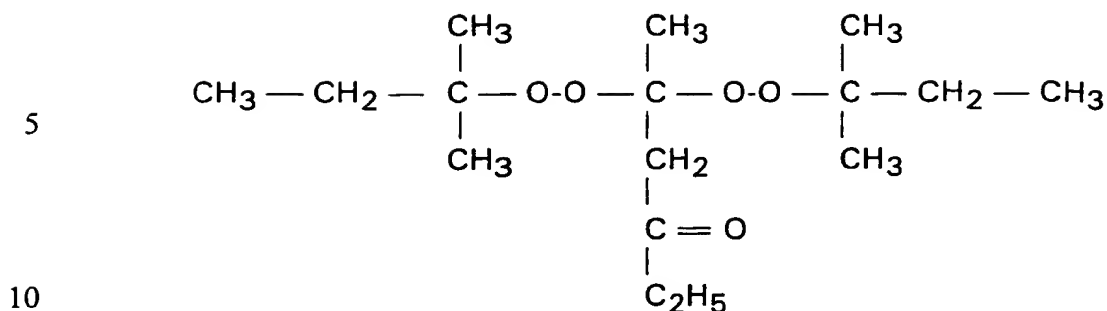
Comme exemple de radical libre stable dont la fonctionnalité  $F_{SFR}$  est égale à 2, on peut citer une molécule représentée par :



25 dont les groupements  $R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6, R_7, R_8$  représentent des radicaux alkyle et  $n$  représente un nombre entier non nul.

Comme exemple d'amorceur dont la fonctionnalité  $F_{AMO}$  est de 2, on peut citer le peroxyde de dicumyle.

30 Comme exemple d'amorceur dont la fonctionnalité  $F_{AMO}$  est de 4, on peut citer le 3,3-di(tert-amylperoxy)-butyrate d'éthyle que l'on peut représenter par :



car il contient deux enchaînements — O — O — susceptibles chacun de générer deux sites présentant l'état de radical libre, à savoir — O•.

Bien entendu, on ne sort pas du cadre de la présente invention en  
15 introduisant le radical libre stable sous la forme d'une molécule comprenant un groupement capable de générer un radical libre stable lors de l'étape selon l'invention.

Par exemple, pour le cas où l'on introduit dans le cadre de l'étape de l'invention une molécule comprenant un groupement que l'on pourrait  
20 représenter par — A — Y, ledit groupement étant capable de générer un radical libre stable Y• lors de l'étape selon l'invention, il faut prendre en compte la totalité des groupements — A — Y introduits au départ, dans le cadre de la détermination de la quantité (SFR) citée plus haut. Toujours dans le cadre de cet exemple, si, simultanément à la formation de Y•, le  
25 groupement — A• est amorceur de polymérisation ou copolymérisation, il faut également prendre en compte la totalité des groupements — A — Y introduits au départ dans le cadre de la détermination de la quantité (AMO) citée plus haut.

Comme exemple de groupement générateur de radical libre stable,  
30 on peut citer les groupements = N — O — X dont il est question dans le brevet US 4,581,429, ledit groupement étant capable de générer dans le milieu de polymérisation ou copolymérisation un groupement = N — O•, radical libre stable, et un groupement X•, radical libre amorceur de polymérisation d'un monomère M, de façon à former l'enchaînement  
35 = N — O — (M)<sub>n</sub> — X, n représentant un nombre entier non nul.

L'entité = N — O — X est donc un groupement générateur de radical libre stable dont la fonctionnalité F<sub>SFR</sub> est 1.

L'entité = N — O — X est également un amorceur de polymérisation ou copolymérisation puisqu'il est capable de générer un

radical libre amorceur de polymérisation,  $X^\bullet$ , et sa fonctionnalité d'amorceur  $F_{AMO}$  est 1.

De préférence, pour 100 moles de monomère,  $F_{AMO} \times (AMO)$  va de 0,01 à 20 moles, et de manière encore préférée de 0,1 à 2 moles.

5 De préférence, pour 100 moles de monomère,  $F_{SFR} \times (SFR)$  va de 0,0001 à 0,2 et de manière encore préférée de 0,0005 à 0,1.

De préférence,

$$10 \quad 0,0005 < \frac{F_{SFR} \times (SFR)}{F_{AMO} \times (AMO)} < 0,15$$

De manière encore préférée,

$$15 \quad 0,005 < \frac{F_{SFR} \times (SFR)}{F_{AMO} \times (AMO)} < 0,1$$

Il est également possible d'avoir

$$20 \quad 0,005 < \frac{F_{SFR} \times (SFR)}{F_{AMO} \times (AMO)} < 0,05$$

25 L'étape du procédé selon l'invention peut être menée de 100 à 250°C, et est menée de préférence de 130 à 200°C.

L'étape du procédé selon l'invention peut être menée pendant une durée suffisante en fonction du degré de conversion souhaité de monomère en polymère ou copolymère. Des durées courtes, de l'ordre de  
30 5 minutes à 2 heures, et plus généralement de 15 minutes à 1 heure peuvent même être obtenues pour des taux de conversion de monomère supérieurs à 50 %, voire même 90 %.

L'étape du procédé selon l'invention peut être menée en présence d'un solvant, mais également avec très peu de solvant, voire en l'absence  
35 de solvant. A titre d'exemple, le solvant peut être présent à raison de 0 à 50 %, voire 0 à 20 % et même 0 à 10 % en poids de la somme de la masse de monomère et de solvant. Par solvant, on entend généralement un liquide inerte vis-à-vis du milieu réactionnel, solubilisant au moins



partiellement dans les conditions de polymérisation ou copolymérisation au moins partiellement au moins un monomère et/ou polymère ou copolymère. Généralement, si nécessaire, on utilise un solvant organique tel qu'un aromatique comme le toluène, xylène, benzène, éthylbenzène ou  
5 un solvant aliphatique ou alicyclique comme le cyclohexane, l'hexane, l'heptane, ou un éther tel que le diphenyléther.

Le procédé selon l'invention permet la préparation de copolymères à blocs. En effet, la polymérisation d'un premier monomère par le procédé selon l'invention mène à un bloc de polymère vivant. Il est alors possible  
10 d'accoler à ce premier bloc, un bloc d'un autre polymère en plaçant le premier bloc de polymère vivant dans un milieu de polymérisation d'un second monomère. Il est ainsi possible de réaliser des copolymères à blocs, par exemple, des copolymères comprenant un ou plusieurs blocs de polystyrène et un ou plusieurs blocs de polybutadiène, ou des  
15 copolymères comprenant un ou plusieurs blocs de polystyrène et un ou plusieurs blocs du type méthacrylate.

Bien entendu, il est possible d'accoler autant de blocs que l'on souhaite au polymère vivant en plaçant celui-ci dans un milieu de polymérisation d'un monomère dont on souhaite constituer un bloc.

20 Ainsi, l'invention concerne également un procédé de préparation d'un polymère à blocs comprenant au moins une étape selon l'invention, menant à une premier bloc vivant, ledit bloc vivant étant ensuite placé en présence d'au moins un autre monomère dont on souhaite constituer un bloc accolé au premier bloc, de façon à former un dibloc vivant, et ainsi  
25 de suite, suivant le nombre de blocs que l'on souhaite réaliser.

Ainsi, la présente demande concerne également un procédé de préparation d'un polymère dibloc comprenant une étape de polymérisation d'un premier monomère conformément à l'invention, de façon à obtenir un premier bloc vivant, suivie d'une étape au cours de laquelle le premier  
30 bloc vivant est placé en présence d'un second monomère que l'on polymérise de façon à former un second bloc accolé au premier bloc.

La présente demande concerne donc également un procédé de préparation d'un polymère tribloc comprenant une étape de polymérisation d'un troisième monomère en présence du polymère dibloc préparé  
35 conformément à ce qui vient d'être dit, de façon à former un troisième bloc accolé au polymère dibloc.

La formation de chaque bloc peut être réalisée à une température différente. Cependant, entre la formation de deux blocs, il est préférable

de ne pas faire baisser la température du milieu à une température inférieure à la plus basse des températures utilisées pour la formation de chacun des deux blocs. De préférence, la température du milieu est maintenue à au moins 100°C pendant tout le processus de formation des  
 5 blocs, c'est-à-dire pendant la formation des blocs, mais aussi entre leur formation.

A titre d'exemple, les polymères à blocs suivants peuvent être réalisés :

- polystyrène-b-polyméthacrylate de méthyle,
- 10 polystyrène-b-polystyrènesulfonate,
- polystyrène-b-polyacrylamide,
- polystyrène-b-polyméthacrylamide,
- polyméthacrylate de méthyle-b-polyacrylate d'éthyle,
- polystyrène-b-polyacrylate de butyle,
- 15 polybutadiène-b-polyméthacrylate de méthyle,
- polyisoprène-b-polystyrène-co-acrylonitrile,
- polybutadiène-b-polystyrène-co-acrylonitrile,
- polystyrène-co-acrylate de butyle-b-polyméthacrylate de méthyle,
- polystyrène-b-polyacétate de vinyle,
- 20 polystyrène-b-polyacrylate de 2-hexyléthyle,
- polystyrène-b-polyméthacrylate de méthyle-co-acrylate d'hydroxyéthyle,
- polystyrène-b-polybutadiène-b-polyméthacrylate de méthyle,
- polybutadiène-b-polystyrène-b-polyméthacrylate de méthyle,
- polystyrène-b-polyacrylate de butyle-b-polystyrène,
- 25 polystyrène-b-polybutadiène-b-polystyrène,
- polystyrène-b-polyisoprène-b-polystyrène.

Grâce à la possibilité d'utiliser pas ou peu de solvant, le procédé selon l'invention peut par exemple être mené en extrudeuse. Il est ainsi possible de réaliser un polymère ou copolymère dans l'extrudeuse de  
 30 façon à aboutir en fin d'extrusion à un produit transformé sous la forme par exemple de granulés, profilés, tubes, feuilles, films, plaques.

Un polymère à blocs peut être réalisé au moins partiellement, voire entièrement dans l'extrudeuse. Dans ce cas, on peut par exemple procéder selon l'une des deux façons suivantes :

- 35 1. on prépare un premier bloc vivant d'un monomère dans un réacteur conformément au procédé selon l'invention. On introduit alors ce premier bloc dans l'extrudeuse ainsi que le deuxième type de monomère que l'on souhaite juxtaposer au premier bloc, en

tant que second bloc. La copolymérisation par formation du second bloc est réalisée dans l'extrudeuse.

2. on introduit un premier monomère en tête d'extrudeuse et on le polymérise dans la première partie de l'extrudeuse, conformément au procédé selon l'invention. Le second monomère est alors introduit en cours d'extrusion du premier bloc de monomère et la copolymérisation par formation du second bloc est réalisée dans la seconde partie de l'extrudeuse.

Bien entendu, l'invention n'est pas limitée à la formation d'homopolymères, de copolymères statistiques ou de copolymères diblocs. Des copolymères comprenant plus de deux blocs peuvent également être réalisés, par exemple en réalisant sur une extrudeuse autant d'entrées de monomères que l'on souhaite insérer de blocs dans le copolymère final.

- Si on le souhaite, toutes les étapes de polymérisation menant au polymère à bloc peuvent donc être menées en extrudeuse.

Le procédé selon l'invention permet la préparation de polymères greffés avec des greffons de nature homopolymère ou polymère à blocs. En effet, la polymérisation d'un monomère en présence d'un radical libre stable et d'un macroamorceur de polymérisation mène à un bloc de polymère vivant greffé sur la chaîne de polymère du macroamorceur initial. On entend en effet par macroamorceur un polymère dont au moins un atome est capable de prendre une forme radicalaire dans les conditions de formation dudit bloc, ladite forme radicalaire étant capable d'amorcer la polymérisation du monomère destiné à former ledit bloc. De tels macromaorceurs sont décrits dans la demande de brevet français déposée sous le numéro 97 13383. Le bloc ainsi formé est vivant car il présente en son extrémité un groupement capable de générer le radical libre stable. Il est ainsi possible d'accoler à ce premier bloc, un second bloc en plaçant le polymère greffé par le premier bloc en présence d'un autre monomère de façon à polymériser ce dernier à la suite du premier bloc. A l'issue de la formation de ce second bloc, le polymère apparaît greffé par un copolymère dibloc et présente toujours en son extrémité un groupement capable de générer le radical libre stable.

- Bien entendu, il est possible d'accoler autant de blocs que l'on souhaite au polymère vivant en plaçant celui-ci dans un milieu de polymérisation d'un monomère dont on souhaite constituer un bloc.

Ainsi, l'invention concerne également un procédé de préparation d'un polymère greffé comprenant au moins une étape selon l'invention menant à un polymère greffé par un premier bloc vivant, ledit bloc vivant étant ensuite placé en présence d'au moins un autre monomère dont on souhaite constituer un bloc accolé au premier bloc, de façon à former un polymère greffé par un dibloc vivant, et ainsi de suite, suivant le nombre de blocs que l'on souhaite réaliser pour le greffon.

La formation de chaque bloc peut être réalisée à une température différente. Cependant, entre la formation de deux blocs, il est préférable de ne pas faire baisser la température du milieu à une température inférieure à la plus basse des températures utilisées pour la formation de chacun des deux blocs. De préférence, la température du milieu est maintenue à au moins 100°C pendant tout le processus de formation des blocs, c'est-à-dire pendant la formation des blocs, mais aussi entre leur formation.

A titre d'exemple, on peut réaliser les copolymères greffés suivants :

- polyéthylène-g-polystyrène,
- polyéthylène-g-polyméthacrylate de méthyle,
- polyéthylène-g-poly(styrène-co-acrylonitrile),
- polyéthylène-g-poly(styrène-co-acrylate d'hydroxyéthyle),
- polyéthylène-g-(polystyrène-b-polyméthacrylate de méthyle),
- polypropylène-g-polystyrène,
- polypropylène-g-polyméthacrylate de méthyle,
- polypropylène-g-poly(styrène-co-acrylonitrile),
- polypropylène-g-(polystyrène-b-polyméthacrylate de méthyle),
- poly(éthylène-co-méthacrylate de glycidyle)-g-polystyrène,
- poly(styrène-co-acrylonitrile),
- polypropylène-g-(polystyrène-b-polyméthacrylate de méthyle),
- poly(éthylène-co-méthacrylate de glycidyle)-g-polystyrène,
- poly(éthylène-co-méthacrylate de glycidyle)-g-polyméthacrylate de méthyle,
- poly(éthylène-co-méthacrylate de glycidyle)-g-poly(styrène-co-acrylonitrile),
- poly(éthylène-co-acrylate d'éthyle)-g-polystyrène,
- poly(éthylène-co-acrylate d'éthyle)-g-polyméthacrylate de méthyle,
- poly(éthylène-co-acrylate d'éthyle)-g-poly(styrène-co-acrylonitrile),
- poly(éthylène-co-acétate de vinyle)-g-polystyrène,

- poly(éthylène-co-acrylate d'éthyle)-g-polyméthacrylate de méthyle,  
 poly(éthylène-co-acrylate d'éthyle)-g-poly(styrène-co-acrylonitrile),  
 poly(éthylène-co-acrylate d'éthyle-co-anhydride maléique)-g-polystyrène,  
 poly(éthylène-co-acrylate d'éthyle-co-anhydride maléique)-g-
- 5 polyméthacrylate de méthyle,  
 poly(éthylène-co-acrylate d'éthyle-co-anhydride maléique)-g-poly(styrène-co-acrylonitrile),  
 poly(éthylène-co-acrylate de butyle)-g-polystyrène,  
 poly(éthylène-co-acrylate de butyle)-g-polyméthacrylate de méthyle,
- 10 poly(éthylène-co-acrylate de butyle)-g-poly(styrène-co-acrylonitrile),  
 poly(éthylène-co-acrylate d'éthyle-co-méthacrylate de glycidyle)-g-polystyrène,  
 poly(éthylène-co-acrylate d'éthyle-co-méthacrylate de glycidyle)-g-polyméthacrylate de méthyle,
- 15 poly(éthylène-co-acrylate d'éthyle-co-méthacrylate de glycidyle)-g-poly(styrène-co-acrylonitrile),  
 polycarbonate-g-polystyrène,  
 polycarbonate-g-polyméthacrylate de méthyle,  
 polycarbonate-g-poly(styrène-co-acrylonitrile).

20 Ici également, la formation du polymère greffé peut être réalisée au moins partiellement, voire entièrement, en extrudeuse. Si on le souhaite, toutes les étapes de polymérisation menant au polymère greffé peuvent être réalisées en extrudeuse.

Il ne faut pas confondre un radical libre stable avec les radicaux

25 libres dont la durée de vie est éphémère (quelques millisecondes) comme les radicaux libres issus des amorceurs habituels de polymérisation comme les peroxydes, hydroperoxydes et amorceurs de type azoïques. Les radicaux libres amorceurs de polymérisation tendent à accélérer la polymérisation. Au contraire, les radicaux libres stables tendent

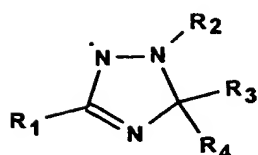
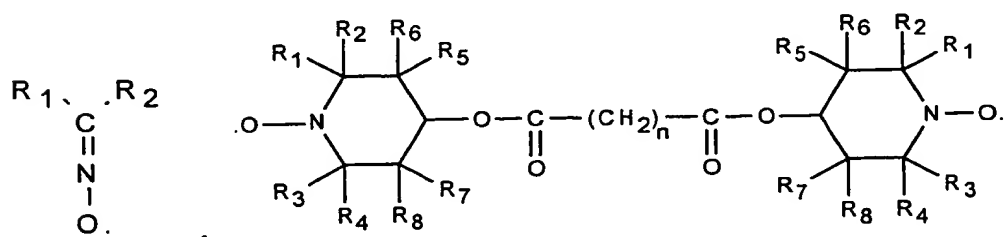
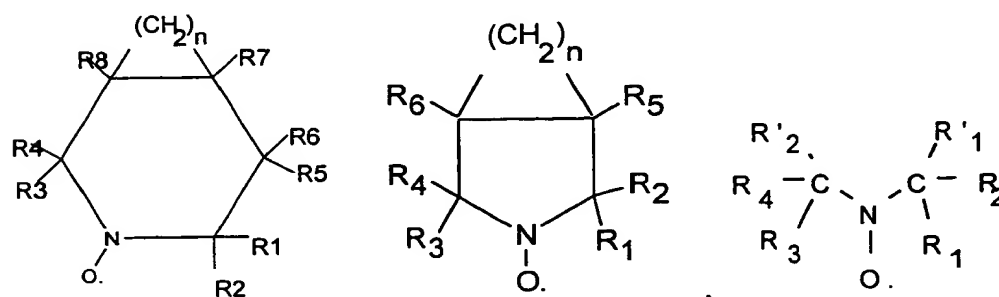
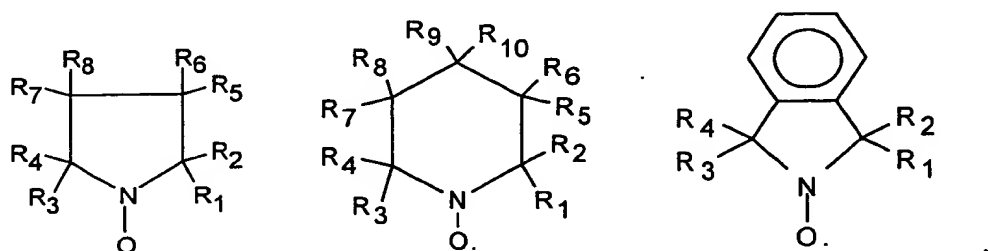
30 généralement à ralentir la polymérisation. On peut généralement dire qu'un radical libre est stable au sens de la présente invention s'il n'est pas amorceur de polymérisation et si, dans les conditions d'utilisation de la présente invention, la durée moyenne de vie du radical est d'au moins cinq minutes. Au cours de cette durée moyenne de vie, les molécules du

35 radical libre stable alternent en permanence l'état de radical et l'état de groupement lié par une liaison covalente à une chaîne de polymère. Bien entendu, il est préférable que le radical libre stable présente une bonne stabilité pendant toute la durée de son utilisation dans le cadre de la

présente invention. Généralement, un radical libre stable peut être isolé à l'état de radical à la température ambiante.

Il est rappelé que la notion de radical libre stable est connue de l'homme du métier pour désigner un radical tellement persistant et non réactif vis-à-vis de l'air et de l'humidité dans l'air ambiant, que le radical pur peut être manipulé et stocké sans plus de précautions à la température ambiante que le sont la majorité des produits chimiques commerciaux (voir à ce sujet D. Griller et K. Ingold, *Accounts of Chemical Research*, 1976, 9, 13-19, ou *Organic Chemistry of Stable Free Radicals*, A. Forrester et coll., Academic Press, 1968).

La famille des radicaux libres stables inclut notamment les composés agissant comme inhibiteurs de polymérisation radicalaire, les radicaux nitroxydes stables c'est-à-dire comprenant le groupement  $=N-O\cdot$ . On peut utiliser comme radical libre stable par exemple les radicaux représentés par les formules suivantes:



dans lesquelles n représente un nombre entier non nul et R1, R2, R3, R4, R'1 et R'2 pouvant être identiques ou différents représentent un atome d'halogène tel que le chlore, le brome ou l'iode, un groupement  
 5 hydrocarboné linéaire, ramifié ou cyclique, saturé ou insaturé tels qu'un radical alkyle ou phényle, ou un groupement ester -COOR ou un groupement alcoxyle -OR, ou un groupement phosphonate -PO(OR)<sub>2</sub>, ou une chaîne de polymère pouvant par exemple être une chaîne de polyméthacrylate de méthyle, de polybutadiène, de polyoléfine comme de  
 10 polyéthylène ou de polypropylène, mais étant de préférence une chaîne de polystyrène, et dans lesquelles R5, R6, R7, R8, R9 et R10, pouvant être identiques ou différent, peuvent être choisis dans la même famille de groupement que celle qui vient d'être envisagée pour R1, R2, R3, R4, R'1 et R'2, et de plus peuvent représenter un atome d'hydrogène, un  
 15 groupement hydroxyde -OH, un groupement acide tel que -COOH ou -PO(OH)<sub>2</sub> ou -SO<sub>3</sub>H.

En particulier, le radical libre stable peut être le 2,2,5,5-tétraméthyl-1-pyrrolidinyloxy commercialisé sous la marque PROXYL ou le 2,2,6,6-tétraméthyl-1-piperidinyloxy, généralement  
 20 commercialisé sous la dénomination TEMPO.

Le radical libre stable peut également être choisi dans la liste suivante

- N-tertiobutyl-1-phényl-2 méthyl propyl nitroxyde,
- N-tertiobutyl-1-(2-naphtyl)-2-méthyl propyl nitroxyde,
- 25 - N-tertiobutyl-1-diéthylphosphono-2,2-diméthyl propyl nitroxyde,
- N-tertiobutyl-1-dibenzylphosphono-2,2-diméthyl propyl nitroxyde,
- N-phényl-1-diéthyl phosphono-2,2-diméthyl propyl nitroxyde,
- N-phényl-1-diéthyl phosphono-1-méthyl éthyl nitroxyde,
- N-(1-phényl 2-méthyl propyl)-1-diéthylphosphono-1-méthyl éthyl  
 30 nitroxyde,
- 4-hydroxy-2,2,6,6-tétraméthyl-1-piperidinyloxy,
- 4-oxo-2,2,6,6-tétraméthyl-1-piperidinyloxy,
- 2,4,6-tri-tert-butylphenoxy.

L'amorceur est un amorceur de polymérisation ou  
 35 copolymérisation radicalaire. Cet amorceur est de préférence choisi de sorte que son temps de demi-vie à la température choisie pour l'étape du procédé selon l'invention va de 30 secondes à 1 heure, et de préférence de 5 minutes à 30 minutes.

L'amorceur peut par exemple être choisi parmi les peroxydes de diacyde, les peroxyesters, les peroxydes de dialkyle, les peroxyacétals.

L'amorceur peut par exemple être choisi dans la liste suivante :

- peroxyde de dibenzoyle,
- 5 - peroxyde de di-O-méthylbenzoyle,
- peroxyde de di-3,5,5-triméthylhexanoyle,
- peroxyde de didecanoyle,
- peroxyde de dilauroyle,
- peroxybenzoate de tert-butyle,
- 10 - peroxy-3,5,5-triméthylhexanoate de tert-butyle,
- 2,5-diméthyl-2,5-di-(benzoyl peroxy)-hexane,
- monoperoxycarbonate de OO-tert-butyle et de O-isopropyle,
- monoperoxycarbonate de OO-tert-butyle et de O-(2-éthylhexyle),
- peroxy-3,5,5-triméthylhexanoate de tert-amyle,
- 15 - peroxy-2-éthyl-hexanoate de tert-butyle,
- peroxy-2-éthyl-hexanoate de tert-amyle,
- peroxy-pivalate de tert-butyle,
- peroxy-pivalate de tert-amyle,
- peroxy-néodécanoate de tert-butyle,
- 20 - peroxy-néodécanoate de tert-amyle,
- peroxy-néodécanoate de  $\alpha$ -cumyle,
- peroxy-néodécanoate de 3-hydroxy-1,1-diméthylbutyle,
- 2,5-diméthyl-2,5-di(tert-butylperoxy)-hexane,
- 2,5-diméthyl-2,5-di(tert-butylperoxy)-hex-(3)-yne,
- 25 - peroxyde de tert-butyle et de cumyle,
- peroxyde de dicumyle,
- peroxyde de di-tert-butyle,
- 1,1-di(tert-butylperoxy)-3,3,5-triméthylcyclohexane,
- 1,1-di(tert-butylperoxy)-cyclohexane,
- 30 - 2,2-di(tert-butylperoxy)-butane,
- n-butyl 4,4-di(tert-butylperoxy)-valérate,
- 3,3-di(tert-butylperoxy)-butyrate d'éthyle,
- 3,3-di(tert-amylperoxy)-butyrate d'éthyle,

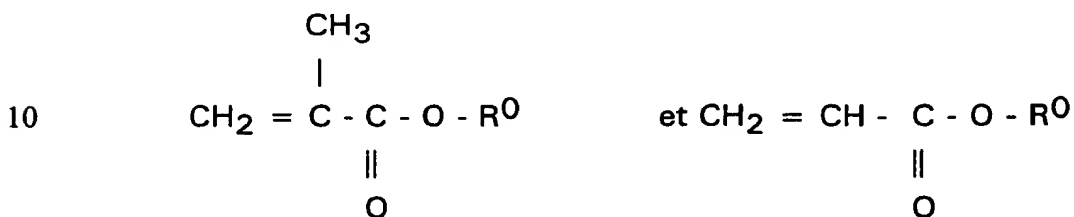
Par monomère, on entend tout monomère polymérisable ou  
35 copolymérisable par voie radicalaire.

Le monomère peut être choisi parmi les monomère vinyliques, vinyldéniques, diéniques et oléfiniques, allyliques.



Par monomères vinyliques, on entend les (méth)acrylates, les monomères vinylaromatiques, les esters vinyliques, le (méth)acrylonitrile, le (méth)acrylamide et les mono- et di-(alkyl en C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>)-(méth)acrylamides, et les monoesters et diesters de l'anhydride maléique et de l'acide maléique.

Les (méth)acrylates sont en particulier ceux des formules respectivement :



dans lesquelles R<sup>0</sup> est choisi parmi les radicaux alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>, linéaires ou ramifiés, primaires, secondaires ou tertiaires, cycloalkyle en C<sub>5</sub>-C<sub>18</sub>, (alcoxy en C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>)-alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>, (alkylthio en C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>)-alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>, aryle et arylalkyle, ces radicaux étant éventuellement substitués par au moins un atome d'halogène et/ou au moins un groupe hydroxyle après protection de ce groupe hydroxyle, les groupes alkyle ci-dessus étant linéaires ou ramifiés ; et les (méth)acrylates de glycidyle, de norbornyle, d'isobornyle.

Comme exemples de méthacrylates utiles, on peut citer les méthacrylates de méthyle, d'éthyle, de 2,2,2-trifluoroéthyle, de n-propyle, d'isopropyle, de n-butyle, de sec.-butyle, de tert.-butyle, de n-amyle, d'i-amyle, de n-hexyle, de 2-éthylhexyle, de cyclohexyle, d'octyle, d'i-octyle, de nonyle, de décyle, de lauryle, de stéaryle, de phényle, de benzyle, de β-hydroxy-éthyle, d'isobornyle, d'hydroxypropyle, d'hydroxybutyle.

Comme exemples d'acrylates de la formule ci-dessus, on peut citer les acrylates de méthyle, d'éthyle, de n-propyle, d'isopropyle, de n-butyle, de sec.-butyle, de tert.-butyle, d'hexyle, de 2-éthylhexyle, d'isooctyle, de 3,3,5-triméthylhexyle, de nonyle, d'isodécyle, de lauryle, d'octadécyle, de cyclohexyle, de phényle, de méthoxyméthyle, de méthoxyéthyle, d'éthoxyméthyle et d'éthoxyéthyle.

Par monomère vinylaromatique au sens de la présente invention, on entend un monomère aromatique à insaturation éthylénique tel que le styrène, le vinyltoluène, l'alphaméthylstyrène, le méthyl-4-styrène, le méthyl-3-styrène, le méthoxy-4-styrène, l'hydroxyméthyl-2-styrène, l'éthyl-4-styrène, l'éthoxy-4-styrène, le diméthyl-3,4-styrène, le chloro-2-

styrène, le chloro-3-styrène, le chloro-4-méthyl-3-styrène, le tert.-butyl-3-styrène, le dichloro-2,4-styrène, le dichloro-2,6-styrène et le vinyl-1-naphtalène.

Comme esters vinyliques, on peut citer l'acétate de vinyle, le propionate de vinyle, le chlorure de vinyle et le fluorure de vinyle.

Comme monomère vinylidénique, on cite le fluorure de vinylidène.

Par monomère diénique, on entend un diène choisi parmi les diènes linéaires ou cycliques, conjugués ou non-conjugués comme par exemple le butadiène, le 2,3-diméthyl-butadiène, l'isoprène, le 1,3-pentadiène, le 1,4-pentadiène, le 1,4-hexadiène, le 1,5-hexadiène, le 1,9-décadiène, le 5-méthylène-2-norbornène, le 5-vinyl-2-norbornène, les 2-alkyl-2,5-norbornadiènes, le 5-éthylène-2-norbornène, le 5-(2-propényl)-2-norbornène, le 5-(5-héxényl)-2-norbornène, le 1,5-cyclooctadiène, le bicyclo[2,2,2]octa-2,5-diène, le cyclopentadiène, le 4,7,8,9-tétrahydroindène et l'isopropylidène tétrahydroindène.

Comme monomère oléfiniques, on peut citer l'éthylène, le butène, l'hexène et le 1-octène. Les monomères oléfiniques fluorés peuvent également être cités.

### EXEMPLE 1

#### PREPARATION D'UN HOMOPOLYSTYRENE EN PRESENCE DE TEMPO.

Dans un ballon en verre de 100 ml sous atmosphère d'azote, muni d'une agitation mécanique et d'un système de régulation thermique, sont introduits à température ambiante :

- 40 g de styrène (soit 0,385 mole),
- 0,21 g de peroxyde de dicumyle, (soit  $7,7 \cdot 10^{-4}$  mole),
- 0,024 g de 2,2,6,6-tetraméthyl-1-piperidinyloxy (soit  $1,53 \cdot 10^{-4}$  mole de Tempo),

Le mélange réactionnel est ensuite porté à 143°C. L'instant pour lequel le mélange réactionnel atteint la température de 143°C est défini comme l'instant de départ de l'essai. Au bout de 40 min, 90 % de conversion sont obtenus. Le pourcentage de conversion correspond au % de monomère converti en polymère et est calculé par spectroscopie RMN du proton avec intégration des pics correspondant au polymère et au monomère, et par pesée du polymère obtenu.

Le polystyrène final, après purification, à une masse moléculaire moyenne en nombre de 35 000 et un indice de polymolécularité de 1,8. L'étape de purification consiste à solubiliser le polystyrène dans du THF (environ dix fois la masse de polystyrène) et de précipiter la solution dans

100 volumes de méthanol. La poudre obtenue est filtrée puis séchée. La masse moléculaire moyenne en nombre (notée  $M_n$ ) est déterminée par chromatographie à perméation de gel (GPC) dans le THF, après étalonnage avec des échantillons standards de polystyrènes et l'indice de polymolécularité (noté  $I_p$ ) est le rapport de la masse moléculaire moyenne en poids sur la masse moléculaire moyenne en nombre, toutes deux mesurées par GPC.

### EXEMPLE 2 (COMPARATIF)

#### PREPARATION D'UN HOMOPOLYSTYRENE EN ABSENCE DE TEMPO.

10 On procède comme pour l'exemple 1, sauf que l'on ne met pas de Tempo. Aux mêmes conditions de polymérisation, après 40 min de réaction, 90 % de conversion sont obtenus et le polystyrène synthétisé à un  $M_n$  de 39500 et un indice de polymolécularité de 2,2.

### EXEMPLE 3

15 **SYNTHESE DE COPOLYMERES A BLOCS POLYSTYRENE-b-POLYACRYLATE DE N-BUTYLE.**

Dans un ballon en verre de 100 ml sous atmosphère d'azote, muni d'une agitation mécanique et d'un système de régulation thermique, sont introduits à température ambiante :

- 20       - 20 g de styrène (soit 0,192 mole),  
          - 0,216 g de peroxyde de dicumyle (soit  $8 \cdot 10^{-4}$  . mole),  
          - 0,0245 g de Tempo (soit  $1,57 \cdot 10^{-4}$  mole).

Le mélange réactionnel est ensuite porté à 143°C. L'instant pour lequel le mélange réactionnel atteint la température de 143°C est défini  
 25 comme l'instant de départ de l'essai. Au bout de 35 min un prélèvement est réalisé et analysé : le taux de conversion est de 90 % et le polystyrène a un  $M_n$  de 21000 et un indice de polymolécularité de 1,8.

Tout en maintenant la température du mélange réactionnel à 143°C, 30 g d'acrylate de butyle sont additonnés. Au fur et à mesure de  
 30 l'avancement de réaction, la viscosité du mélange augmente. Au bout de 20 min de réaction, le mélange réactionnel est pris en masse ce qui implique l'arrêt de la polymérisation. Un prélèvement est ensuite réalisé afin d'être analysé par GPC.

Ensuite, le mélange réactionnel est solubilisé dans du THF (dans  
 35 environ 10 fois la masse de polymère obtenu) puis est précipité dans 100 volumes de méthanol. Le copolymère obtenu présente un  $M_n$  de 32 000 et un indice de polymolécularité de 3. Le chromatogramme GPC est monomodal sans épaulement. De plus, le chromatogramme GPC est

décalé vers les fortes masses si on le compare à celui obtenu juste avant l'ajout d'acrylate de butyle. Ces deux éléments montrent bien qu'il y a eu copolymérisation.

#### EXEMPLE 4

##### 5        **SYNTHESE DE COPOLYMERES A BLOCS PS-b-PABu.**

On procède comme pour l'exemple précédent excepté le fait qu'il y a deux fois moins d'amorceur et de radical libre stable (Tempo) par rapport au monomère. Le copolymère final présente un  $M_n$  de 57 000 et un  $I_p$  de 2,7. La courbe GPC est monomodale sans épaulement. De plus,  
10 il est décalé vers les fortes masses si on le compare à celui obtenu juste avant l'ajout d'acrylate de butyle, ce qui montre qu'il y a bien eu copolymérisation.

L'analyse par calorimétrie différentielle (DSC pour "Differential Scanning Calorimetric") montre la présence de deux températures de  
15 transition vitreuse à  $-45^{\circ}\text{C}$  et à  $95^{\circ}\text{C}$ , caractérisant respectivement le bloc de polyacrylate de butyle et le bloc de polystyrène.

#### EXEMPLE 5 (COMPARATIF)

On procède comme pour l'exemple 3, sauf que l'on ne met pas de Tempo.

20 Le copolymère final présente un  $M_n$  de 27 000 et un  $I_p$  de 5,4. La courbe GPC est bimodale et l'un de ses pics est identique à celui obtenu avant la tentative de réalisation du bloc de polyacrylate de butyle. Ceci indique qu'il n'y a pas eu copolymérisation et que le produit finalement obtenu n'est qu'un mélange de deux homopolymères.

#### 25        **EXEMPLE 6**

On procède comme pour l'exemple 4, sauf que l'on remplace l'acrylate de butyle par le même nombre de mole de méthacrylate de butyle, et sauf que l'étape de purification est réalisée dans l'hexane.

Le copolymère final présente un  $M_n$  de 52 000 et un  $I_p$  de 1,9.  
30 L'analyse par GPC indique qu'il y a bien eu copolymérisation. L'analyse par DSC montre la présence de deux températures de transition vitreuse à  $35^{\circ}\text{C}$  et  $95^{\circ}\text{C}$ , caractérisant respectivement le bloc de polyméthacrylate de butyle et le bloc de polystyrène.

#### EXEMPLE 7 (COMPARATIF)

35        **TENTATIVE DE PREPARATION D'UN COPOLYMERE A BLOCS POLYSTYRENE/POLYMETHACRYLATE DE BUTYLE, EN PRESENCE D'UNE FORTE CONCENTRATION EN TEMPO.**

Dans un ballon en verre de 100 ml sous atmosphère d'azote, muni d'une agitation mécanique et d'un système de régulation thermique, sont introduits à température ambiante :

- 40 g de styrène (soit 0,384 mole),
- 5    - 0,775 g de peroxyde de benzoyle (soit  $3,22 \cdot 10^{-3}$  mole),
- 0,5 g de Tempo (soit  $3,2 \cdot 10^{-3}$  mole).

Le mélange réactionnel d'abord porté à 95°C pendant 3,5 heures et est ensuite porté à 143°C. L'instant pour lequel le mélange réactionnel atteint la température de 143°C est défini comme l'instant de départ de  
10 l'essai. Au bout de 32 heures, 83 % de conversion sont obtenus. La masse moléculaire moyenne en nombre est de 9 200 pour un indice de polymolécularité de 1,7.

Tout en maintenant la température du mélange réactionnel à 143°C, 30 g de méthacrylate de butyle sont additionnés. En 10 heures  
15 d'agitation, la viscosité du mélange n'évolue pas. Un prélèvement est ensuite réalisé afin d'être analysé par GPC. L'analyse GPC montre que le polystyrène réalisé lors de la première étape, n'a pas évolué lors de la seconde étape (chauffage en présence de méthacrylate de butyle).

Ensuite, le mélange réactionnel est solubilisé dans du THF (dans  
20 environ 10 fois la masse de polymère obtenu) puis est précipité dans 100 volumes de méthanol. Une analyse par spectroscopie Infra-rouge et par RMN du proton montre qu'il n'y a pas de séquence méthacrylate dans le polymère final.

## REVENDICATIONS

1. Procédé de préparation d'un polymère ou copolymère comprenant une étape de polymérisation ou copolymérisation d'au moins un monomère polymérisable par voie radicalaire, en présence d'un amorceur de polymérisation ou copolymérisation et d'un radical libre stable, ladite étape étant telle que pour 100 moles de monomère, les relations suivantes sont vérifiées :

$$\frac{F_{SFR} \times (SFR)}{F_{AMO} \times (AMO)} < 0,15$$

et

$$F_{SFR} \times (SFR) < 0,2 \text{ mole,}$$

dans lesquelles

- (SFR) représente le nombre de mole de radical libre stable dans le milieu de polymérisation ou copolymérisation,
- $F_{SFR}$  représente la fonctionnalité du radical libre stable, c'est-à-dire le nombre de sites sur la même molécule de radical libre stable présentant l'état de radical libre stable,
- (AMO) représente le nombre de mole d'amorceur de polymérisation ou copolymérisation dans le milieu de polymérisation ou copolymérisation,
- $F_{AMO}$  représente la fonctionnalité de l'amorceur, c'est-à-dire le nombre de sites présentant l'état de radical libre que chaque molécule d'amorceur est capable de générer.

2. Procédé selon la revendication 1 caractérisé en ce que l'étape est telle que la relation suivante est vérifiée :

$$0,0005 < \frac{F_{SFR} \times (SFR)}{F_{AMO} \times (AMO)} < 0,15$$

3. Procédé selon la revendication 2 caractérisé en ce que l'étape est telle que la relation suivante est vérifiée :

$$0,005 < \frac{F_{SFR} \times (SFR)}{F_{AMO} \times (AMO)} < 0,1$$

5

4. Procédé selon la revendication 3 caractérisé en ce que l'étape est telle que la relation suivante est vérifiée :

$$0,005 < \frac{F_{SFR} \times (SFR)}{F_{AMO} \times (AMO)} < 0,05$$

10

5. Procédé selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que l'étape est telle que pour 100 moles de monomère,  $F_{AMO} \times (AMO)$  va de 0,01 à 20 moles.

15

6. Procédé selon la revendication 5 caractérisé en ce que l'étape est telle que pour 100 moles de monomère,  $F_{AMO} \times (AMO)$  va de 0,1 à 2 moles.

20

7. Procédé selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce que l'étape est telle que pour 100 moles de monomère,  $F_{SFR} \times (SFR)$  va de 0,0001 à 0,2.

8. Procédé selon la revendication 7 caractérisé en ce que l'étape est telle que pour 100 moles de monomère,  $F_{SFR} \times (SFR)$  va de 0,0005 à 0,1.

25

9. Procédé selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce que l'étape du procédé selon l'invention est menée en présence d'un solvant à raison de 0 à 20 % en poids de la somme de la masse de monomère et de solvant.

30

10. Procédé selon la revendication 9 caractérisé en ce que l'étape du procédé selon l'invention est menée en présence d'un solvant à raison de 0 à 10 % en poids de la somme de la masse de monomère et de solvant.

35

- 11.** Procédé selon la revendication 10 caractérisé en ce que l'étape du procédé selon l'invention est menée en l'absence de solvant.
- 5 **12.** Procédé selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce que l'étape est menée de 100 à 250°C.
- 13.** Procédé selon la revendication 12 caractérisé en ce que l'étape est menée de 130 à 200°C.
- 10 **14** Procédé selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce que l'étape est menée avec un taux de conversion de monomère supérieur à 50 %.
- 15 **15.** Procédé selon la revendication 14 caractérisé en ce que l'étape est menée avec un taux de conversion de monomère supérieur à 90 %.
- 20 **16.** Procédé selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce que la température lors de l'étape et en ce que l'amorceur, sont choisis de sorte que le temps de demi-vie de l'amorceur à ladite température, aille de 30 secondes à 1 heure.
- 17.** Procédé selon la revendication 16 caractérisé en ce que le temps de demi-vie de l'amorceur à la température choisie, aille de 5 minutes à 30 minutes.
- 25 **18.** Procédé selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce que l'amorceur est choisi parmi les peroxydes de diacycle, les peroxydes de dialkyle, les peroxyacétals.
- 30 **19.** Procédé selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce qu'au moins un monomère est de la famille des méthacrylates.
- 20.** Procédé selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce qu'au moins un monomère est un méthacrylate de butyle.
- 35 **21.** Procédé de préparation d'un polymère à blocs comprenant une étape selon l'une des revendications 1 à 20 menant à la formation d'un



premier bloc vivant, suivi de la formation d'au moins un bloc d'un monomère différent de celui utilisé pour ladite étape.

- 5      **22.** Procédé de préparation d'un polymère dibloc comprenant une étape selon l'une des revendications 1 à 20 menant à un premier bloc vivant d'un premier monomère, suivie d'une étape au cours de laquelle le premier bloc vivant est placé en présence d'un second monomère que l'on polymérise de façon à former un second bloc accolé au premier bloc.
- 10      **23.** Procédé de préparation d'un polymère tribloc comprenant une étape de polymérisation d'un troisième monomère en présence du polymère dibloc préparé par le procédé de la revendication 22, de façon à former un troisième bloc accolé au polymère dibloc.
- 15      **24.** Procédé selon l'une des revendications 21 à 23 caractérisé en ce qu'entre la formation de deux blocs, la température est au moins égale à la plus basse température utilisée pour réaliser l'un des deux blocs.
- 20      **25.** Procédé selon l'une des revendications 21 à 23 caractérisé en ce qu'entre la formation de deux blocs, la température reste au moins égale à 100°C.
- 25      **26.** Procédé de préparation d'un polymère greffé comprenant une étape selon l'une des revendications 1 à 20 dans laquelle l'amorceur est un macroamorceur comprenant un polymère dont au moins un atome est capable de prendre une forme radicalaire capable d'amorcer la polymérisation d'un premier monomère pour former un premier bloc
- 30      vivant greffé au polymère.
- 35      **27.** Procédé de préparation d'un polymère greffé par un copolymère dibloc comprenant une étape de polymérisation d'un second monomère en présence du polymère greffé par le procédé de la revendication 26.
- 28.** Procédé selon l'une des revendications précédentes caractérisé en ce qu'il est mené au moins partiellement en extrudeuse.

- 29.** Procédé selon la revendication 28 caractérisé en ce que toutes les étapes de polymérisation sont menées en extrudeuse.